



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 555 746 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **93101624.0**

Int. Cl.⁵: **B01D 53/36**

Anmeldetag: **03.02.93**

Priorität: **10.02.92 DE 4203807**

D-80976 München(DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.93 Patentblatt 93/33

Erfinder: **Jacob, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.**
Riedwinkel 2

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

W-8132 Tutzing(DE)

Erfinder: **Kreutmaier, Josef, Dipl.-Ing. (FH)**

Anmelder: **MAN NUTZFAHRZEUGE AG**
Postfach 50 06 20

Tegernbacher Strasse 25

W-8068 Pfaffenhofen(DE)

Vorrichtung zur katalytischen NO_x-Reduktion.

Zur effektiven katalytischen Reduktion von NO_x aus sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff wird eine Vorrichtung vorgeschlagen, die einen Hydrolysekatalysator (3 bzw. 4) enthält, der aus feinen Strömungskanälen besteht, die durch Umlenkungen und Durchbrüche bzw. Schlitze Teilströmungen zulassen, die annähernd senkrecht zur Hauptströmung gerichtet sind. Damit soll eine gleichmäßige Verteilung der Harnstofflösung sowie eine sehr rasche Aufheizung der Lösung bewirkt werden. Die Harnstofflösung kann auf diese Weise ohne Bildung von schädlichen Nebenprodukten quantitativ in Ammoniak und Kohlendioxid umgewandelt werden.

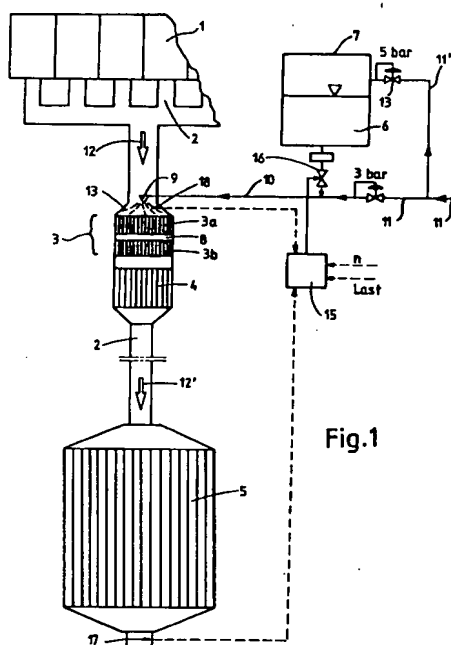


Fig.1

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff, mit einem in einer Abgasleitung enthaltenen Reduktionskatalysator sowie einem Harnstoffbehälter, der mittels einer Zufuhreinrichtung mit dem Abgasstrom verbunden ist, wobei die Zufuhreinrichtung eine Sprühdose aufweist, mit der flüssige Harnstofflösung auf einen Verdampfer fein versprüht werden kann.

Die Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel für die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Abgasen ist bekannt (siehe beispielsweise DE-OS 38 30 045, Held et al, SAE paper 900 496 (1990), Seite 13 bis 19).

Mit dem Harnstoff wird die Verwendung des giftigen und intensiv riechenden Ammoniaks und damit die Mitführung von Ammoniak bei Kraftfahrzeugen und die Lagerung von Ammoniak, die entsprechende Sicherheitsvorkehrungen erfordern, vermieden.

Bekannterweise wird die Harnstofflösung, unter Umständen vorgewärmt, direkt in die Abgasleitung vor dem Reduktionskatalysator (SCR-Katalysator) eingesprüht. Bei dieser Verfahrensweise bilden sich unerwünschte Reaktionsprodukte. Bei der Harnstoff-Thermolyse zersetzt sich der Harnstoff unter Gasentwicklung (NH_3 , CO_2) zur unschmelzbaren Cyanursäure (Cns), wenn es über den Schmelzpunkt (133°C) erhitzt wird. Beim Erhitzen von Harnstoff auf 130° bis 205°C sublimiert unter teilweiser Zersetzung zu NH_3 und der reaktiven Isocyanursäure, HNCO . Im Rückstand verbleiben Biuret, Cns und Ammelid. Die Bildung von Cns, Ammelid und anderen Stoffen ist für eine Vergasung des Harnstoffes sehr hinderlich, da aus dem festen Harnstoff zunächst flüssiger Harnstoff, dann jedoch wieder feste, unschmelzbare Stoffe entstehen.

Gemäß der DE 40 38 054 wird dem dadurch Rechnung getragen, daß die Harnstofflösung mittels einer Sprühdose auf einen Hydrolysekatalysator fein versprüht wird. Damit wird erreicht, daß eine quantitative Umwandlung des Harnstoffes durch Hydrolyse zu NH_3 und CO_2 über den für das SCR-Verfahren wichtigen Temperaturbereich von 180° bis 550° ermöglicht wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Vorrichtung gemäß DE 40 38 054 dahingehend weiter zu entwickeln, daß eine für den Fahrzeugeinbau notwendige Verringerung des Raumbedarfs der Abgasnachbehandlungseinrichtung, bestehend aus Verdampfer, Hydrolyse und SCR-Katalysator erreicht wird, wobei die quantitative Zersetzung des Harnstoffes zu NH_3 und CO_2 sicherzustellen ist.

Unter quantitativer Zersetzung ist ein Wirkungsgrad von $>99,9\%$ zu verstehen, um ein nennenswertes Auftreten folgender unerwünschter Nebeneffekte zu vermeiden:

- Harnstoffablagerungen am Katalysatoreintritt,
- Beläge auf dem nachgeschalteten SCR-Katalysator (unkontrollierbare Speichereffekte),
- Schlupf von Harnstoff und Harnstoff-generierten Partikeln (Cyanursäure u. a.).

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß der Wirkungsgrad der Harnstoff-Zersetzung durch die Verwendung von Verdampfer- oder Hydrolyseeinsätzen mit nicht geradlinigen Kanälen über einen Wirkungsgrad von $99,9\%$ hinaus gelagert wird und damit das Auftreten der oben aufgelisteten Nebeneffekte vermieden werden kann.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung ist der Verdampfer mit dünnen, nicht geradlinigen Kanälen ausgestattet, die über Schlitze oder kleine Öffnungen untereinander in strömungstechnischer Verbindung stehen. Durch diese Ausbildung wird der aus der Düse kommende Harnstoff-Lösungsnebel in eine Vielzahl von Strömungsfäden aufgeteilt, die innerhalb des Verdampfers umgelenkt, teilweise zusammengeführt und wieder getrennt werden. Auf die Weise wird sichergestellt, daß die Lösungströpfchen möglichst rasch in Kontakt mit der wärmeübertragenden Wandung der Kanäle kommen. Durch die Verbindungen zwischen Kanälen sind auch Teilquerströmungen möglich, die durch Druckunterschiede innerhalb von benachbarten Kanälen verursacht werden. Die Querströmungen sorgen für eine gleichmäßige Verteilung des Lösungs- bzw. Dampfstromes auf den gesamten Querschnitt des Verdampfers und des anschließenden SCR-Katalysators.

Diese Verteilung kann durch Aufteilung des Verdampfers in der Hauptströmungsrichtung in zwei oder mehrere Teile unterstützt werden, wenn diese mit jeweils einem Zwischenspalt hintereinander geschaltet werden. Durch den Zwischenspalt kann eine intensivere senkrechte Strömungskomponente hervorgerufen werden, wenn der Verdampfer über den Querschnitt unterschiedlich stark belegt wird.

Durch die vorbeschriebene Ausgestaltung des Verdampfers wird erfolgreich verhindert, daß Tröpfchen der Harnstofflösung durch den Verdampfer schlüpfen, ohne in Kontakt mit der Kanalwandung gekommen und damit nicht verdampft zu sein.

Der Verdampfer besteht vorzugsweise aus Metall mit hoher Wärmeleitfähigkeit, wobei die Kanäle durch sehr dünne Metallwandungen voneinander getrennt sind, die Schlitze oder Bohrungen für die Querströmungen aufweisen. Die Metallwandungen erlauben eine rasche Wärmezufuhr zum Auftreffpunkt eines Lösungströpfchens und damit zur Verdampfung der Tröpfchen. Coldspots, wie sie bei Keramik auftreten, werden

vermieden.

Ein derartiger Verdampfer läßt sich vorzugsweise aus einer entsprechend profilierten, dünnen Metallfolie herstellen, die außerdem Schlitzte oder Bohrungen aufweist. Die Folie wird dann spiralförmig (ein- oder bei größeren Durchmessern mehrgängig) zur Bildung des Verdampfers aufgerollt und von einem zylindrischen Mantel umgeben. Die Profile sind so gestaltet, daß sie nach dem Aufrollen im wesentlichen axialgerichtete Kanäle bilden, die aber nicht geradlinig verlaufen, sondern Umlenkungen aufweisen, die möglichst in kurzen Abständen, in etwa alle 5 - 10 mm, erfolgen.

Die Kanäle sowie die Schlitzte oder Bohrungen haben vorzugsweise Durchmesser im Bereich von wenigen Millimetern, insbesondere zwischen 1/2 - 2 mm.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sind die Kanalwandungen des Verdampfers mit einem absorbierenden Material beschichtet, das zur Vergrößerung der Oberfläche vorzugsweise offenporig ist. Eine derartige katalytisch wirkende Beschichtung wird die Lösungströpfchen auffangen und die gewünschte quantitative Umwandlung der Harnstofflösung in NH_3 und CO_2 herbeiführen und unerwünschte Nebeneffekte vermeiden.

Um die Verdampfung/Hydrolyse ausreichend zu beschleunigen und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu inhibieren, werden sämtliche mit Harnstoff-Wasser-Nebel in Berührung kommende Bauteile, insbesondere die Katalysatorträgerstruktur, mit feinteiligen anorganischen Oxiden beschichtet. Die anorganischen Oxide müssen bei Temperaturen bis zu 700°C gegenüber dem Abgas von Dieselmotoren resistent sein und ihre Porenstruktur muß über mehrere Tausend Betriebsstunden stabil bleiben. Es werden deshalb Abmischungen von Aluminiumoxid mit Titandioxid, Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid und/oder H-Zeolithen im Gewichtsverhältnis zwischen Aluminiumoxid und den anderen Oxiden von 90 : 10 bis 10 : 90 eingesetzt.

Die Verwendung von H-Zeolith-haltigen Metalloxidabmischungen verleiht dem Hydrolysekatalysator eine zusätzliche Aktivität für die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit NH_3 und erlaubt daher das Volumen des SCR-Katalysators um 10 bis 30% zu reduzieren. Als Dieselabgas-resistente H-Zeolithe haben sich H-Mordenit, H-ZSM5 und dealuminierte, Si-reiche Crack-Katalysatoren bewährt.

Die im Patentanspruch angeführten feinteiligen Metalloxide sind besonders wirksam, jedoch können diesen noch folgende Trägerstoffe allein oder in Abmischung zugesetzt werden: Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Aluminiumsilikat und weitere Zeolithe, wie dealuminierte Crackkatalysatoren.

Der Verdampfer bzw. Hydrolysekatalysator ist vorzugsweise in der Abgasleitung angeordnet, wo er in Strömungsrichtung vor dem Reduktionskatalysator fixiert wird. Das hat den Vorteil, daß die Wärme für die Verdampfung und Hydrolyse direkt aus dem Abgasstrom genutzt wird. Das Abgas, das dabei ebenfalls durch den Verdampfer strömt, sorgt für den Transport des Harnstoffnebels. Der Verdampfer nimmt vorzugsweise den gesamten Querschnitt der Abgasleitung ein. Es ist aber auch möglich, den Verdampfer kleiner zu dimensionieren, um ihn zusätzlich von einem Teilstrom der Abgase umströmen zu lassen und damit eine Homogenisierung der Temperatur zu erreichen.

Zur Vervollständigung der Schadstoffvermeidung kann in Strömungsrichtung nach dem Reduktionskatalysator noch ein Oxidationskatalysator vorgesehen werden. Der Verdampfer und die Katalysatoren können gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung in einem Gehäuse zusammengefaßt werden, in dem ferner mindestens ein Schallabsorptionsdämpfer integriert wird. Ein Schallabsorptionsdämpfer kann gemäß einer einfachen fertigungstechnischen Ausgestaltung annähernd trichterförmig ausgebildet und mit Durchlässen versehen sein, durch die bei Abgasschwingungen Gas in einen mit Absorptionsmaterial, z.B. Mineralwolle oder Stahlwolle, ausgefüllten Expansionsraum gelangen kann. Dieser Dämpfer ist in Abgasströmungsrichtung nach den Katalysatoren angeordnet. Vorteilhaft ist es, wenn das Gehäuse im Abgaseintrittsbereich, d. h. vor der Vermischung von Abgas und Harnstofflösung bereits eine Schalldämpfung aufweist.

Bei der Anordnung des Verdampfers in der Abgasleitung werden einströmseitig Leitbleche zur Unterstützung einer möglichst gleichmäßigen Aufteilung des Harnstoff-Lösungsnebels auf den Querschnitt des Verdampfers vorgesehen. Die Leitbleche können beispielsweise so gestaltet sein, daß sie den Abgasstrom wirbelartig auf den Harnstoff-Lösungsstrom auftreffen lassen, so daß bereits vor dem Verdampfer eine starke Vermischung und damit gute Aufteilung der Lösungströpfchen auf den Verdampfer erfolgt.

Als Sprühdüse wird eine Druckzerstäuberdüse vorgeschlagen, die an eine längere Emulgierleitung angeschlossen ist, in deren anderes Ende eine Druckluftleitung und eine Zufuhrleitung für die Harnstofflösung einmünden, d. h., daß die Druckluftleitung möglichst nah am Lösungs-Vorratsbehälter in die Harnstoff-zufuhrleitung einmündet. Damit kann eine weitgehende Gas/Lösungs-Mischung noch vor dem Austritt durch die Düse erreicht werden, die eine möglichst feine Vernebelung der Lösung unterstützt. Durch die Emulgierleitung, die mit Druckluft und Harnstofflösung gefüllt ist, werden die von einer Dosiereinrichtung verursachten ungleichmäßigen Lösungsvorgaben vergleichmäßigt, so daß an der Druckzerstäuberdüse ein gleichmäßiger Lösungsstrom gewährleistet wird.

Als Vorratsbehälter für die Harnstofflösung dient vorzugsweise ein Druckbehälter, der an das gleiche Druckluftnetz angeschlossen werden kann. Mittels eines pulsweitenmodulierten Magnetventils läßt sich die Harnstofflösungs-Zufuhr in Verbindung mit dem Druckbehälter genauestens dosieren. Die Verwendung einer gegenüber Harnstoffkristallen anfälligen und außerdem nicht genau regelbaren Pumpe ist dadurch nicht notwendig. Die Regelung des Magnetventils für die Dosierung der Harnstofflösung erfolgt in Abhängigkeit von der Last und der Drehzahl der das Abgas ausstoßenden Verbrennungsmaschine. Auf die Weise läßt sich der Bedarf an Harnstofflösung genau an die Betriebssituation und NO_x -Konzentration im Abgas anpassen, so daß eine Ansammlung von aus der Harnstofflösung umgesetztem Ammoniak im Reduktionskatalysator vermieden und damit ein einwandfreier Betrieb des Reduktionskatalysators gewährleistet wird.

Eine Dosierung kann bei Vorhandensein eines NO_x -Sensors proportional zum NO_x -Massenstrom im Abgas erfolgen.

Die Harnstofflösung wird bei niedrigen Temperaturen, unter 160°C , unter Bildung von Nebenprodukten unvollständig in Ammoniak und CO_2 umgesetzt. Es wird daher vorgeschlagen, der Dosierregelung eine Temperaturregelung überzuordnen, die beim Unterschreiten der Abgastemperaturen im Bereich der Katalysatoren unter vorgegebenen Werten die Zufuhr von Harnstofflösung vollständig unterbindet.

Die Sprühdüse sowie etwaige Leitbleche sind vorzugsweise in dem Gehäuse für den Verdampfer integriert. Um die Ablagerung von Harnstoffkristallen innerhalb des Gehäuses und der darin befindlichen Bauteile zu vermeiden, werden zumindest die mit der Harnstofflösung in Berührung kommenden Bereiche mit einer wärmeleitenden, Lösungstropfen einfangenden Beschichtung versehen, um die mit den Wänden in Berührung kommenden Tropfen rasch zur Verdampfung und Hydrolyse zu bringen.

In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele gemäß der Erfindung schematisch dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 Ein Abgassystem einer Verbrennungsmaschine mit einem ersten Ausführungsbeispiel,

Fig. 2 ein Detail aus Fig. 1,

Fig. 3 ein weiteres Ausführungsbeispiel,

Fig. 4 und 5 ein weiteres Ausführungsbeispiel im Quer- bzw. Längsschnitt,

Fig. 6 ein weiteres Beispiel mit Detaildarstellungen in A und B und

Fig. 7 ein fünftes Ausführungsbeispiel.

In Fig. 1 ist eine Verbrennungsmaschine 1 mit der zugehörigen Abgasleitung 2 gezeigt. Zur Verminderung des Schadstoffes NO_x ist in der Abgasleitung 2 ein Reduktionskatalysator 5 (SCR-Katalysator) zwischengeschaltet.

Als Reduktionsmittel wird Ammoniak verwendet, das durch Umsetzung von einer Harnstofflösung 6 gewonnen wird. Die Harnstofflösung 6 befindet sich in einem Druckbehälter 7 und wird innerhalb der Abgasleitung 2 unter Nutzung der Wärme aus den Abgasen 12 durch Verdampfung und Hydrolyse in Ammoniak und CO_2 umgewandelt. Diese Gase gelangen vermischt mit den Abgasen 12' in den SCR-Katalysator 5.

Für die Umsetzung der Harnstofflösung 6 ist gemäß Fig. 1 ein Verdampfer 3 und Hydrolysekatalysator 4 in der Abgasleitung 2 in Strömungsrichtung des Abgases 12 vor dem SCR-Katalysator angeordnet. Der Verdampfer 3 ist zweiteilig ausgebildet, wobei die beiden Verdampferteile 3a und 3b unter Einhaltung eines Spaltes 8 hintereinander angeordnet sind. Die Verdampferteile 3a und 3b bestehen aus wärmeleitendem Blech, das zur gleichzeitigen Bildung eines Strömungsmischers geformt ist, so daß innerhalb des Verdampfers 3 Verwirbelungen und radiale und/oder tangentialer Strömungskomponenten hervorgerufen werden können. Damit soll die Wärmeübertragung auf die Harnstofflösung möglichst rasch und vollkommen vollzogen werden. Außerdem soll mit der Möglichkeit von Querströmungen eine gleichmäßige Verteilung der Harnstofflösung sowie der daraus entstehenden Gase über den gesamten Querschnitt des Verdampfers 3 und des Hydrolysekatalysators 4 bewirkt werden. Einen Beitrag für die homogene Verteilung liefert auch der Spalt 8 zwischen den Verdampferteilen 3a und 3b.

In Fig. 2 ist eine Ausführung eines Verdampfers 3' im Detail gezeigt. Der Verdampfer besteht aus einer Vielzahl von im wesentlichen längsgerichteten Kanälen 20 mit geringem Durchmesser von etwa 1 oder 2 Millimeter. Wie an der Schnittstelle detailliert gezeichnet ist, verlaufen die Kanäle 20 nicht geradlinig, sondern mit Umlenkungen 21, die in kurzen Abständen aufeinanderfolgen. Die Wandungen 22 der Kanäle 20 bestehen aus dünnem Blech, das mit Durchbrüchen oder Bohrungen 23 versehen ist, die Teilströmungen von einem Kanal in den Nachbarkanal zulassen. Die gemäß Fig. 2 in den geraden Abschnitten der Kanäle 20 gezeichneten Durchbrüche 23 können auch in den Umlenkstellen 21 vorgesehen werden, wodurch eine Trennung eines Gasfadens an einer Stelle und die Verbindung von Gasfäden an anderen Stellen noch wirkungsvoller sein kann.

Mit einem wie vorstehend beschriebenen, vorzugsweise katalytisch beschichteten Verdampfer 3' soll verhindert werden, daß erstens Lösungströpfchen unverdampft durch den Verdampfer 3' gelangen können und daß zweitens eine ungleichmäßige Verteilung der Lösung am Eintritt des Verdampfers 3' sich durch

den gesamten Verdampfer fortsetzt. Verdampfer dieser Art können beispielsweise aus einem aufgerollten, profilierten und mit entsprechenden Durchbrüchen versehenen Blech hergestellt werden.

Die durch Harnstoffthermolyse im Verdampfer 3, 3' begonnene Umsetzung wird in dem Hydrolysekatalysator 4 vervollständigt. Der mit einer Vielzahl von dünnen Kanälen oder in der Art des Verdampfers 3 ausgebildete Hydrolysekatalysator 4 enthält als Aktivkomponente feinteilige Abmischungen aus Metalloxiden, z. B. Aluminiumoxid mit Titandioxid, Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid und/oder H-Zeolithen, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen Aluminiumoxid und den anderen Oxiden von 90 : 10 bis 10 : 90 variieren kann, wobei die Beschichtung der Trägerstruktur in einer Konzentration von 40 - 220 g/l und bevorzugt von 60 - 160 g/l Metalloxidgemisch pro Volumen des Trägers erfolgt. Die Aktivkomponente ist bei einer Raumgeschwindigkeit von über 30.000 h⁻¹ mindestens zwischen 240 ° bis 650 °C einsetzbar.

Um den Raumbedarf der Anordnung zu verringern, wird der Verdampfer und der Hydrolysekatalysator vorzugsweise auch als ein Bauteil hergestellt, wie es in Fig. 3 mit dem Bezugszeichen 34 angedeutet ist. Hierzu würde ein als Strömungsmischer ausgebildeter Verdampfer, in etwa wie in Fig. 2 gezeigt, verwendet werden können, dessen Kanalwandungen 22 mit einer katalytisch aktiven Beschichtung aus Metalloxiden, wie vorstehend beschrieben, versehen sind. Eine poröse Beschichtung unterstützt den Hydrolysevorgang.

Die Wirkung des getrennten oder kombinierten Hydrolysekatalysators kommt zum Tragen, wenn die Harnstofflösung 6 als feiner Nebel, d. h. mit sehr kleinen Tröpfchen, in die Anlage gelangt. Hierzu ist eine Druckzerstäuberdüse 9 vorgesehen, in die über eine Zufuhrleitung 10 Druckluft und Harnstofflösung 6 gelangt. Die Druckluftleitung 11 mündet so nah wie möglich an den Harnstofflösungsbehälter 7 in die Zufuhrleitung 10 ein, um einen möglichst langen Emulgierweg zu bereiten, der eine ausreichende Vermischung des Druckgases mit der Harnstofflösung 6 gewährleistet. Von der Druckleitung 11 zweigt eine Leitung 11' mit einem Drucksteuerventil 13 für den als Druckbehälter ausgebildeten Harnstofflösungsbehälter 7 ab.

Wesentlich bei der quantitativen Umwandlung von Harnstofflösung in Ammoniak und CO₂ unter Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten ist die sehr rasche Erhitzung der Lösung auf ca. 350 °C und eine rasche Hydrolyse. Dieses kann neben den vorstehend beschriebenen Maßnahmen durch weitere Maßnahmen günstig beeinflusst werden, nämlich durch entsprechende Zumischung des Abgases 12 in den Harnstoff-Lösungsnebel 13.

Fig. 1 zeigt eine einfache Ausführung, in der die Druckzerstäuberdüse 9 in der geradlinigen Abgasleitung 2 mittig angeordnet ist und vom Abgas 12 umströmt wird. Der Lösungsnebel 13 wird direkt vom Abgasstrom mitgerissen und in den Verdampfer 3 gebracht.

Gemäß Fig. 3 ist eine andere Anordnung vorgesehen, die eine Durchmischung der Abgase 12 mit dem Lösungsnebel 13 vor Eintritt in den Verdampfer oder Hydrolysekatalysator 34 ermöglicht. Der Hydrolysekatalysator 34 befindet sich in einem zylindrischen Gehäuse 30, durch dessen eine Stirnseite 31 die Emulgierleitung 10 mit der Druckzerstäuberdüse 9 in eine Vorkammer 32 hineinragt. Das Abgas 12 wird in diesem Fall tangential in die Vorkammer 32 eingeführt. Der dadurch hervorgerufene Drall im Abgas wird durch eine Drallscheibe 33 verstärkt, die die Vorkammer 32 in zwei Bereiche unterteilt. Das Abgas 12 gelangt in den von dem Hydrolysekatalysator abgewandten Bereich der Vorkammer 32 und strömt dann durch die Drallscheibe 33 in den zweiten Bereich der Vorkammer 32, in dem sich die Druckzerstäuberdüse 9 befindet. Durch die Drallbewegung des Abgases 12 werden die teilweise verdampften Tröpfchen des Lösungsnebels 13 verwirbelt und unter das Abgas gemischt. Dieses Gemisch tritt dann in den Hydrolysekatalysator 34 ein.

In dem Gehäuse 31 ist nach dem Hydrolysekatalysator 34 der Reduktionskatalysator 5 sowie ein Oxidationskatalysator 35 angeordnet, die hintereinander geschaltet sind. Außerdem ist in dem Gehäuse 31 ein Schallabsorptionsdämpfer 36 integriert, der als trichterförmiges Ausgangsrohr 37 ausgebildet und mit Bohrungen 38 versehen ist, durch die bei Schwingungen im Abgas Teilströmungen 39 in einen Expansionsraum 50 gelangen können, der beispielsweise mit einem Stahlgeflecht 51 ausgefüllt sein kann. Das gereinigte Abgas 12'' wird somit über einen erneut verengten Rohrabschnitt 2'' weitergeleitet oder ins Freie abgeleitet, dessen Querschnitt dem Querschnitt des Eingangsabgasrohres 2' entspricht. Vor der Vermischung des Abgases 12 mit der Harnstofflösung 13 kann auch bereits eine Schalldämmung erfolgen. Dazu wird die Vorkammer 32 mit einer schalldämmenden Einlage ausgekleidet.

Das mit Ammoniak und CO₂ gemischte Abgas 12' gelangt vom Hydrolysekatalysator 34 in den SCR-Katalysator 5, in dem das NO_x in bekannter Weise reduziert wird.

Um die Betriebsfähigkeit des beschriebenen NO_x-Reduktionssystems sicherzustellen, ist es notwendig, den SCR-Katalysator von überschüssigem Ammoniak freizuhalten. Hierzu ist eine Regelung 15 (Fig. 1) vorgesehen, die ein Magnetventil 16 für eine gesteuerte Dosierung der Harnstofflösungszufuhr in Abhängigkeit nicht nur der Motordrehzahl n, sondern auch der Motorlast regelt. Damit wird die Harnstoffzufuhr entsprechend dem Bedarf, d. h. dem jeweiligen NO_x-Gehalt im Abgas, dosiert, so daß das durch Hydrolyse

freigesetzte Ammoniak im Reduktionsprozeß vollständig aufgebraucht wird. Der Regelvorgang wird ferner durch die Signale von zwei Temperatursensoren 17 und 18 beeinflusst, die die Abgastemperatur im Bereich der Schadstoffumwandlung überwachen. Signalisiert eines der Temperatursensoren 17, 18 eine Temperatur unterhalb eines vorgegebenen Wertes, unterhalb dem keine vollständige Umwandlung der Harnstofflösung in Ammoniak möglich ist, wird die Zufuhr von Harnstofflösung 6 unterbunden, bis im Abgassystem wieder die erforderliche Temperatur herrscht.

Eine weitere Maßnahme, die den einwandfreien Betrieb des Systems unterstützt, ist die Beschichtung der Vorkammerwände 32, die mit der Harnstofflösung in Berührung kommt, mit einem Material, das durch Wärmeleitung und mittels einer Aktivkomponente entsprechend den Ansprüchen 9 und 10 das Ansetzen von Harnstoffkristallen durch deren rechtzeitige Verdampfung und Hydrolyse verhindert. Ferner können auch Wärmeisoliermaßnahmen am Gehäuse 30 sowie Heizmöglichkeiten der Sprühdüse 9 und/oder anderen Bauteilen zugeordnet werden. Eine Beheizung der Emulgierleitung 10 und der Druckzerstäuberdüse 9 verhindert, daß kleine Harnstoffkristalle sich insbesondere in der Düse festsetzen.

NH₃-Durchbruch durch den SCR-Katalysator ist durch längeren Betrieb unterhalb der Anspringtemperatur für HC $\approx 300^\circ\text{C}$ möglich, weil dadurch aktivere Zentren für eine NH₃-Einlagerung belastend sind. Als Abhilfemaßnahme ist

1) die gesamte Katalysator-Konstruktion so auszulegen, daß auch kurzzeitige Motorbeschleunigungsphasen (= Abgastemperaturen) den SCR-Katalysator über die für die HC-Zündung erforderliche Mindesttemperatur hochheizen,

2) eine Dosierung von Harnstofflösung durch die Steuerung zu stoppen, bis die Mindesttemperatur für HC im Fahrbetrieb erreicht wurde.

In Fig. 4 und 5 ist eine weitere Ausgestaltung einer Gaseinmischung mittels eines konischen Leitbleches 40, in dessen Schmalseite die Sprühdüse 9 hineinragt und um das das Abgas 12 strömt. Das Leitblech 40 weist eine Vielzahl von Bohrungen 41 auf, durch die Abgas, das durch die Leitung 2' in das Gehäuse 31 hineinströmt, in den Innenbereich 42 des Leitbleches gelangt. Zwischen dem äußeren und inneren Bereich des Leitbleches 40 besteht eine Druckdifferenz $\Delta p = p_1 - p_2$, die eine Abgasteilstrahlgeschwindigkeit V_a bewirkt. Die einzelnen Abgasstrahlen stechen in den Harnstoff/Zerstäubungsluftkegel 44 ein und mischen diesen stromab mit dem Abgas. Durch Wahl der Durchmesser und des Abstandes a der Bohrungen 41 sowie der Verteilung zwischen Sprühdüse 9 und Hydrolysekatalysator 34 kann die Einmischung von Harnstofflösung ins Abgas gesteuert werden.

Eine Variante dazu ist in Fig. 6 gezeigt, bei der eine etwa konische Mischeinrichtung 60 drei Reihen Leitschlitze 61 bis 63 ausweist, die jeweils auf den Umfang der Bereiche m, n, o der Mischeinrichtung 60 regelmäßig verteilt sind. Durch die Leitschlitze 61 bis 63 erhält das Abgas 12 einen Drall, der im ersten Bereich m und im dritten Bereich o die Abgasteilstrahlen 64 und 65 in Richtung des Eingangsdralles verstärkt, während die Leitbleche 62 im mittleren Bereich n der Mischeinrichtung 60 eine Drallumkehrung bewirken. In Fig. 6A ist ein Querschnitt durch den mittleren Bereich n gezeigt, dessen auf den Umfang verteilte Leitschlitze bzw. Leitbleche 62 eine Strömungsumkehr der Abgasteilströme 66 verursachen. In dem ersten und letzten Bereich m bzw. o sind die nach innen gerichteten Leitbleche 63 bzw. 61 so gerichtet, daß die Abgasteilströme 67 ihre ursprüngliche Strömungsrichtung beibehalten.

Durch die Drallumkehr wird eine starke Turbulenz im Bereich zwischen der Sprühdüse und dem Hydrolysekatalysator 34 bewirkt. Diese führen zum Einmischen des Harnstofflösung-Luftnebels in den Abgasstrom. Durch mehrmalige Drallumkehr kann der Mischungsvorgang verstärkt werden.

Eine weitere Variante ist in Fig. 7 gezeigt, bei der eine trichterförmige Mischeinrichtung 70 mit zahlreichen Eintritten 71 versehen ist, die jeweils mehrere Leitbleche 72 aufweisen, die einen Drall eines eintretenden Einzelstrahles 73 verursachen. Die Leitbleche 72 sind jeweils strahlenförmig angeordnet, so daß in den Innenbereich 74 der Mischeinrichtung 70 eine Vielzahl kleiner Abgaswirbelströme 73 einströmt und die eine starke Turbulenz verursachen, die eine gute Vermischung zwischen Abgas und Harnstoff-Lösungsnebel bewirken.

Bei den Leitblechen geht es um eine Aufteilung der Abgase in zahlreiche beschleunigte und/oder verwirbelte Teilströme. Dabei können auch Kombinationen verwendet werden, bei denen Teilströme gemäß Fig. 5 beschleunigt einstechen und andere Teilströme entsprechend Fig. 7 verdreht werden.

Im folgenden wird die Zersetzung der Harnstofflösung in NH₃ und CO₂ N anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Ausführungsbeispiel 1:

In einem heizbaren Quarzrohr NW 35 wird eine mit einer Abmischung von Metalloxiden (Zusammensetzung A, Tab. 1) beschichtete Metallträgerwabe von geschlitztem Typ mit Querstromgenerie-

rung (Fig. 2, Zellteilung 150 cpsi, Länge 43 mm) mit 18,8 ml/h Harnstoffwasserlösung (32,5 Gew.-%) aus einer verstellbaren Mikrodüse mittels Förderung durch eine Pumpe besprüht, während ein Gasgemisch von O₂ (8%), HC (200 ppm C₁), CO (100 ppm), SO₂ (20 ppm), Wasserdampf (5%) über den Katalysator strömt. Die Gesamtstromgeschwindigkeit des Gasgemisches (2480 l/h) betrug 60.000 h⁻¹. Das Gasgemisch strömte zur Analyse durch eine auf 110 °C geheizte FTIR-Langwegküvette (2 m optische Weglänge). Das FTIR-Spektrum zeigt die Bildung von NH₃ (2000 ppm) und CO₂ (1000 ppm) im Molverhältnis 2 : 1 entsprechend einer vollständigen Hydrolyse des Harnstoffes nach $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ im Temperaturbereich von 160 bis 600 °C. In Dauerversuchen von je 8 h bei 200, 300 und 400 °C wurde das Gasgemisch nach Verlassen des Katalysators durch einen 4 °-Kühler geleitet und das Sublimat am Kühlereintritt und das Kondensat quantitativ analysiert. Das Sublimat bestand bei allen Temperaturen aus 5 - 10 mg Harnstoff. Damit konnte ein Harnstoffumsatz von $\geq 99,97\%$ realisiert werden.

Vergleichsbeispiel 1a:

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde wiederholt. Eingesetzt wurde eine mit einer Abmischung von Metalloxiden (Zusammensetzung A, Tab. 1) beschichtete Freipassagen-Metallträgerwabe vom Standardtyp mit parallelen Kanälen mit 200 cpsi, Länge 43 mm und die Experimente zur katalytischen Harnstoffhydrolyse unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wiederholt. Auch hier wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit des FTIR-Spektrometers ein NH₃/CO₂ - Molverhältnis von 2 : 1 beobachtet. Dagegen wurde in den Dauerversuchen ein Harnstoffschlupf beobachtet, der leicht reduzierte Harnstoffumsätze widerspiegelte (200 ° : 96,8%, 300 ° : 98,4%, 400 ° : 99,6%).

Vergleichsbeispiel 1b:

Das Ausführungsbeispiel 1 wurde wiederholt. Eingesetzt wurde eine unbeschichtete Freipassagen-Metallträgerwabe vom Standardtyp mit parallel verlaufenden Kanälen mit 200 cpsi Wabenteilung, Länge 43 mm. Das FTIR-Spektrum zeigt zusätzlich zu den Gasen NH₃ und CO₂ das Auftreten von HNCO. Der Harnstoffumsatz geht massiv zurück (200 ° : 68%, 300 ° : 79%, 400 ° : 83%).

Ausführungsbeispiele 2 - 6:

Der im Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen mit den Beschichtungen der Zusammensetzung B - E (Tab. 1) wiederholt. In allen Fällen wurde ein Harnstoffumsatz $\geq 99,95\%$ gemessen.

Ausführungsbeispiele 7 - 11:

In einer weiteren Versuchsreihe wurde unter sonst gleichen Bedingungen (Versuche 1 - 6) dem Feedgasgemisch 2000 ppm NO zudosiert. Während bei den Katalysatoren mit den Beschichtungen A-C (Beispiele 7 - 9) eine NO_x-Reduktion von maximal 10% festgestellt wurde, zeigten die Katalysatoren mit den Beschichtungen D und E (Beispiele 10 und 11) eine temperaturabhängige NO-Reduktion zwischen 15% (300 °C) und 35% (500 °C).

Ausführungsbeispiel 12:

Zur Abgaserzeugung dient ein 12 l Sechszylinder-Dieselmotor mit verbrauchsoptimierter Einstellung mit einem Dieselmotor mit einem Schwefelmassenanteil von 0,045 % und handelsüblichem Motoröl. Der Motor wird im 13-Stufentest nach 88/77/EWG betrieben. Versuchsziel war die Verminderung der limitierten Schadstoffe von 11 g NO_x/kWh, 3,5 g CO/kWh und 1,1 g HC/kWh um jeweils mindestens 70%. Als Reduktionsmittel wurde eine 32,5%ige wässrige Harnstofflösung mit der in Fig. 1 gezeigten Dosiereinrichtung auf ein Katalysatorsystem gemäß Fig. 3 aufgesprüht. Folgende Katalysatoren wurden eingesetzt:

1) Hydrolysekatalysator (34), RG 90.000 h⁻¹; Aktivkomponente: Metalloxidabmischung mit Zusammensetzung A (Tab. 1). Träger : Metallwabe 150 cpsi Zellteilung nach Fig. 2.

2) SCR-Katalysator (5), RG 30.000 h⁻¹; Aktivkomponente : V₂O₅/WO₃/TiO₂ auf Metallwabe 200 cpsi Zellteilung.

3) Oxidationskatalysator (35), RG 90.000 h⁻¹; Aktivkomponente : Platin auf promotiertem und stabilisiertem Al₂O₃ auf Metallwabe 200 cpsi.

Als Ergebnis der Abgasnachbehandlung wurde gefunden: 3,2 g NO_x/kWh (71%), 0,9 g CO/kWh (74%), 0,22 g HC/kWh (80%). Extraktion der Partikel mit heißem H₂O/Isopropanol und gravimetrische Bestimmung des Harnstoffs nach der Xanthidolmethode zeigen einen Harnstoffschlupf von 2 mg/kWh. Dieser geringe Wert zeigt, daß der Harnstoffschlupf keine meßbare Erhöhung der Partikelmasse verursachen kann. Im Bereich des Katalysatoreintritts waren keine Ablagerungen von Harnstoff oder Harnstoffumsetzungsprodukten auffindbar. Die Eindüsung des Reduktionsmittels Harnstoffwasser erfolgte oberhalb einer Mindestabgastemperatur (17, 18) von 250 °C, mit der für einen NO_x-Abbau von 75% äquivalenten Harnstoffwasser-Menge.

10 Ausführungsbeispiel 13:

Der im Beispiel 12 beschriebene Motorprüfstandtest wurde mit folgenden Katalysatoren wiederholt:

1) Hydrolysekatalysator (34), RG 90.000 h⁻¹, Aktivkomponenten nach Zusammensetzung D (Tab. 1). Träger: Metallwabe 150 cpsi Zellteilung nach Fig. 2.

15 2) SCR-Katalysator 5, RG 36.000 h⁻¹, Aktivkomponenten und Träger wie bei Beispiel 12.

3) Oxidationskatalysator wie bei Beispiel 12.

Als Ergebnis der Abgasnachbehandlung wurde gefunden: 3,2 g NO_x/kWh (71%), 0,9 g Co/kWh (74%) und 0,24 g HC/kWh (22%). Der Harnstoffschlupf betrug 2,5 mg/kWh.

20 Tabelle 1

Aktivkomponenten von Hydrolysekatalysatoren (g/l)						
	Al ₂ O ₃ ¹⁾	TiO ₂ ²⁾	SiO ₂ ³⁾	ZrO ₂	H-Mordenit	H-ZSM5
25 A	120	--	40	10	--	--
B	90	60	10	--	--	--
C	30	110	10	--	--	--
D	70	--	--	--	70	--
30 E	70	--	--	--	--	70

1) γ-Al₂O₃ (120 m²/g).

2) Degussa P25, 50 m²/g.

3) SiO₂ (170 m²/g).

Ausführungsbeispiele A - C entsprechen dem Stand der Technik.

35 Beispiele D und E entsprechen dem Anspruch 9.

Herstellungsbeispiel eines Hydrolysekatalysators.

40 Eine Metallträgerwabe (Fig. 2, 150 cpsi) ø 35 mm, Länge 43 mm wird durch Eintauchen in eine wässrige 25 Gew.-%-Suspension von Al₂O₃, -SiO₂ und ZrO₂ (Gewichtsverhältnis 12 : 4 : 1, Zusammensetzung A) und Ausblasen des überschüssigen Beschichtungsmaterials mit einem Überzug versehen. Es wird bei 120 °C getrocknet und 5 h bei 700 °C calciniert. Bei den Mischungen B - E wird analog verfahren.

45 Patentansprüche

1. Vorrichtung zur katalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff, mit einem in einer Abgasleitung enthaltenen Reduktionskatalysator (5) sowie einem Harnstoffbehälter (7), der mittels einer Zufuhreinrichtung (16, 10) mit einer Sprühdüse (9) verbunden ist, mit der flüssige Harnstofflösung auf einen Verdampfer (3, 34) fein versprühbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3, 34) als Strömungsmischer ausgebildet ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3') als Strömungsmischer ausgebildet ist, derart, daß der Harnstoff-Lösungsstrom in eine Vielzahl von Stromfäden aufgeteilt wird, die innerhalb des Verdampfers Umlenkungen, Teilungen und Zusammenführungen erfahren.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3 bzw. 3a, 3b) in Strömungsrichtung zwei- oder mehrteilig ausgebildet ist, wobei zwischen zwei hintereinanderliegenden

Teilverdampfern (3a, 3b) ein Spalt (8) vorgesehen ist.

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3, 3', 34) aus Metall besteht und mit einer Vielzahl von im wesentlichen in Strömungsrichtung verlaufenden Kanälen (20) besteht, die innerhalb des Verdampfers untereinander strömungstechnisch in Verbindung (23) stehen.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle (20) des Verdampfers (3') Umlenkungen (21) aufweisen und daß in den Kanalwänden (22) Durchbrüche (23) vorgesehen sind, die senkrecht zur Hauptstromrichtung gerichtete Teilströme zulassen.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanäle (20) des Verdampfers (3') sowie die Durchbrüche (23) Durchmesser im Bereich der Millimeter, insbesondere unter 2 mm, haben.
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanalwände (22) im Verdampfer (3') eine offenporige Beschichtung mit feinteiligen anorganischen Oxiden aufweisen.
8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer als Hydrolysekatalysator (34) ausgebildet ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der Trägerstruktur (34) mit einer Abmischung von Aluminiumoxid mit Titandioxid, Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid und/oder H-Zeolithen erfolgt, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen Aluminiumoxid und den anderen Oxiden von 90 : 10 bis 10 : 90 variieren kann.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der Trägerstruktur (34) in einer Konzentration von 40 - 220 g/l und bevorzugt von 60 - 160 g/l Metalloxidgemisch pro Volumen des Trägers erfolgt.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der Trägerstruktur (34) mit H-Zeolith-haltigen Mischoxiden erfolgt, um das Volumen des SCR-Katalysators (5) um 10 - 30% verkleinern zu können.
12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3) bzw. der Hydrolysekatalysator (34) in der Abgasleitung (2) in Strömungsrichtung vor dem Reduktionskatalysator (5) angeordnet und vom Abgas (12) durch- und gegebenenfalls auch umströmbar ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung der Abgase (12) nach dem Reduktionskatalysator (5) ein Oxidationskatalysator (35) angeordnet ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Gehäuse (30) für den Verdampfer (34) der Reduktionskatalysator (5) und gegebenenfalls der Oxidationskatalysator (35) sowie ein Schallabsorptionsdämpfer (36) integriert sind.
15. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3) bzw. Hydrolysekatalysator (34) in der Abgasleitung (2), deren Querschnitt ausfüllend, angeordnet ist und daß einströmseitig vor dem Verdampfer Leitbleche (33) vorgesehen sind, mit denen durch entsprechende Führung des Abgasstromes die Aufteilung des Harnstoff-Lösungsnebels (13) vor Eintritt in den Verdampfer beeinflußt werden kann.
16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühdüse eine Druckzerstäuberdüse (9) ist, die über die Zufuhrleitung (10) und einem Dosierventil (16) mit dem Harnstoffbehälter (7) verbunden ist und daß die notwendige Druckleitung (11) in die Zufuhrleitung (10) so nah wie möglich am Harnstoffbehälter erfolgt.
17. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Magnetventil (16) für die Dosierung der Harnstofflösung vorgesehen ist, die pulsweitenmoduliert gesteuert wird.

18. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetventil (16) für die Harnstofflösung in Abhängigkeit von der Last und der Drehzahl der das Abgas ausstoßenden Verbrennungsmaschine und gegebenenfalls von einem NO_x-Sensor geregelt wird.
- 5 19. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel (15, 17, 18) vorgesehen sind, mit denen die Harnstoff-Lösungszufuhr unterbrochen werden kann, wenn die Abgastemperatur im Bereich des Verdampfers bzw. Hydrolysekatalysators (3, 34) eine vorgegebene Temperatur unterschreitet.
- 10 20. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühdüse (9) in dem Gehäuse (30) für den Verdampfer (3) bzw. Hydrolysekatalysator (34) integriert ist und daß die Gehäuseinnenwände zumindest in den mit der Harnstofflösung in Berührung kommenden Bereichen mit einer offenporigen Beschichtung, vorzugsweise aus anorganischen Oxiden, überzogen sind.
- 15 21. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Mischeinrichtungen (33, 40, 60, 70) vorgesehen sind, mit denen das Abgas (12) vor dessen Vermischung mit dem Harnstoff-Lösungsnebel (13, 44) in zahlreiche Teilströme (43, 64, 65, 73) aufteilbar ist und daß durch Druckunterschiede die Teilströme (43) eine Beschleunigung erfahren oder durch Leitbleche (62, 63, 72) eine Umlenkung oder Verwirbelung der Teilströme (66, 73) erfolgt.
- 20 22. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren (34, 5, 35) mittels eines Luftspalts (53) wärmeisoliert sind.

25

30

35

40

45

50

55

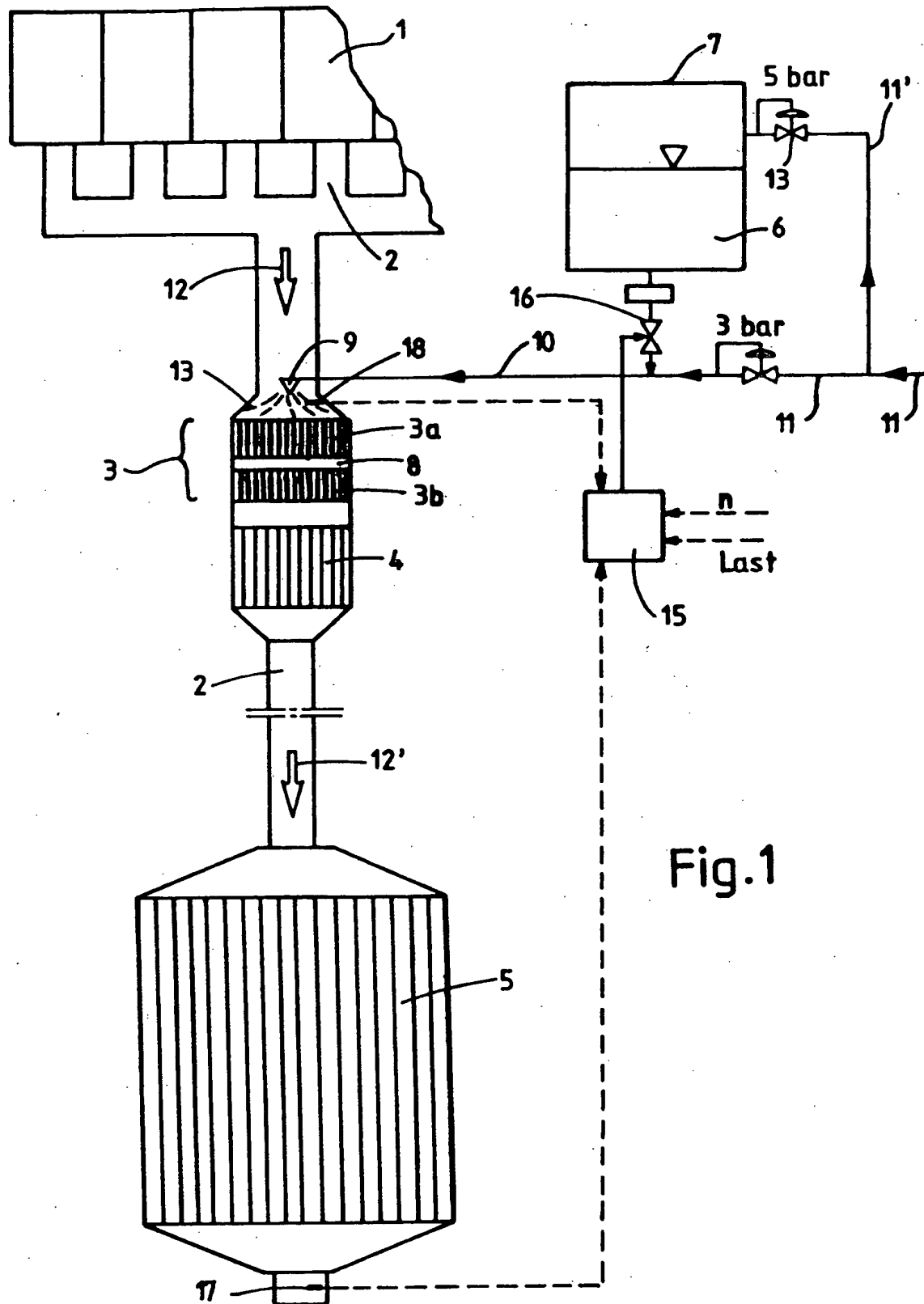


Fig.1

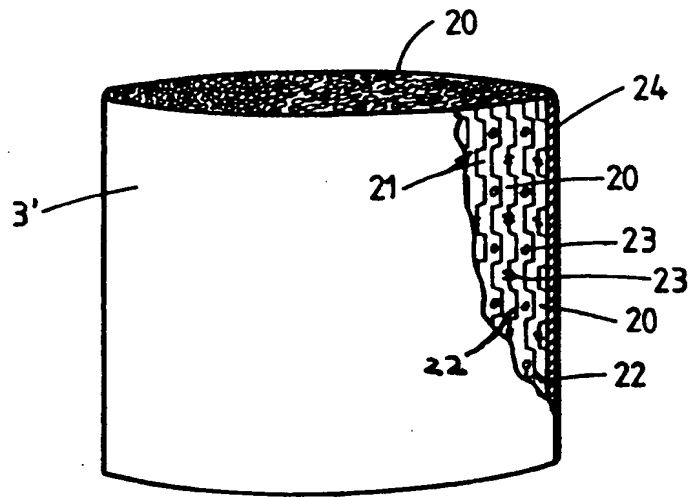


Fig. 2

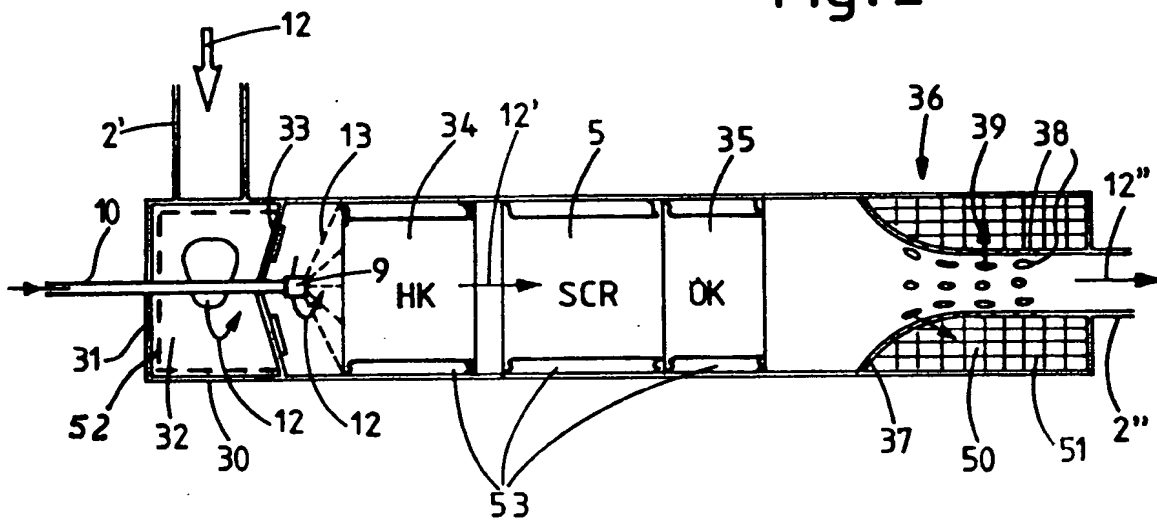
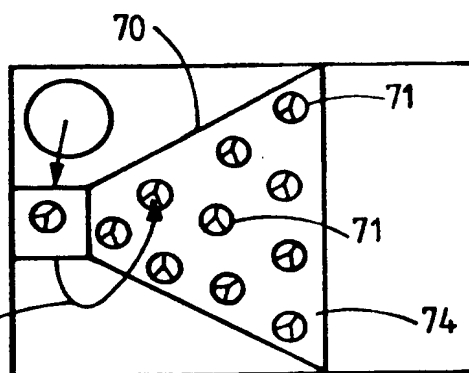
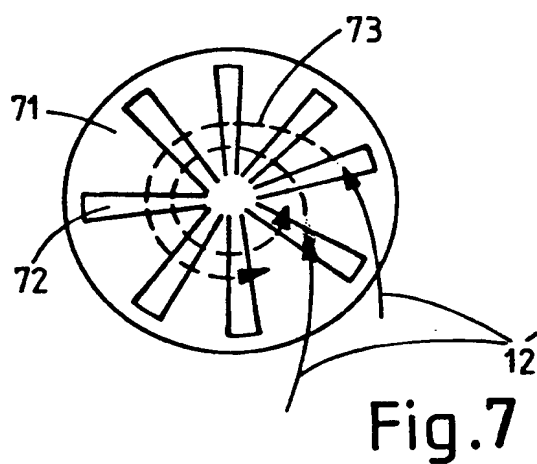
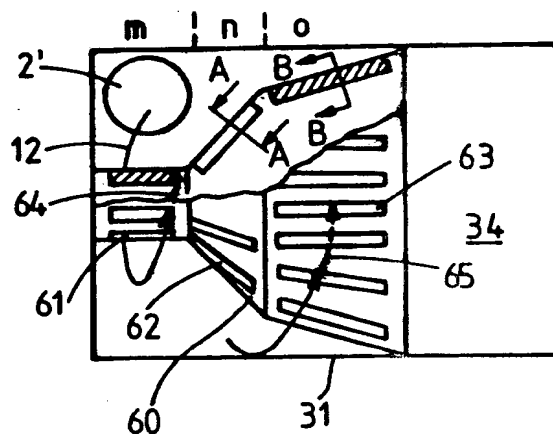
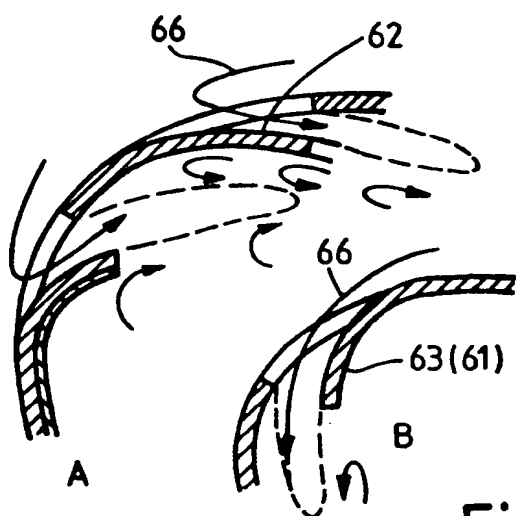
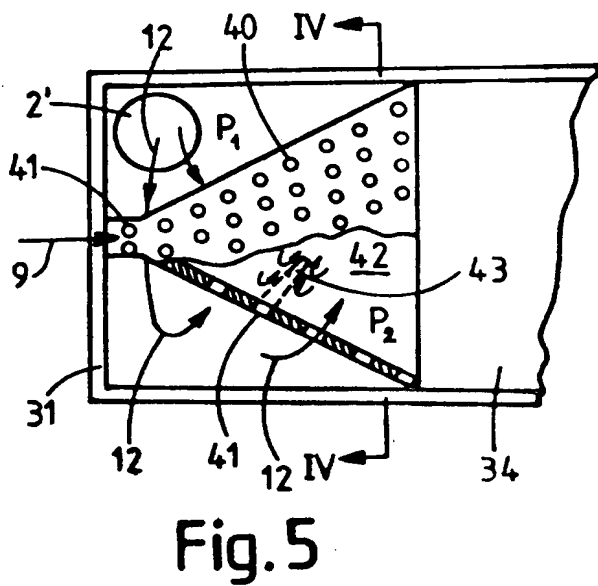
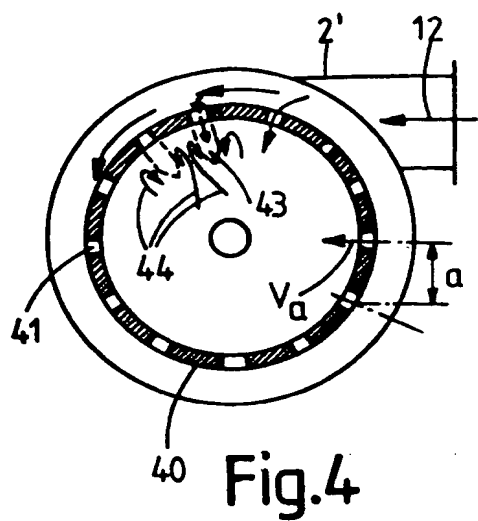


Fig. 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 1624

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P,Y, D	DE-A-4 038 054 (MAN TECHNOLOGIE AG) 4. Juni 1992 * Spalte 3, Zeile 11 - Zeile 40 * * Spalte 3, Zeile 65 - Zeile 67; Ansprüche 1-18; Abbildung 1 *	1-9, 12-18,22	B01D53/36
P,Y	DE-A-4 032 085 (DIDIER-WERKE AG) 16. April 1992 * Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 6 * * Spalte 2, Zeile 12 - Zeile 15; Abbildung 1 *	1,3,7-9, 12-16	
Y	US-A-3 716 344 (ASHBURN) * Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 49; Abbildungen 1-6 *	2,4-6	
Y,D	DE-A-3 830 045 (BAYER AG ET AL.) * Ansprüche 1-6; Abbildung 1 *	17,18	
Y	DE-A-3 729 994 (ERHARDT BISCHOFF GMBH) * Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 35 * * Spalte 5, Zeile 46 - Zeile 56; Abbildung 1 *	22	
P,A	WO-A-9 202 291 (FUEL TECH GMBH) 20. Februar 1992 * Seite 16, Absatz 3 - Seite 17, Absatz 1; Abbildung 1 *	1,16	
A	EP-A-0 468 919 (GEBR. SULZER AG) * Seite 3, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 42; Abbildungen 1-8 *	1,16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13 MAI 1993	Prüfer EIJKENBOOM T.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	